

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



Rec'd PCT/PTO 16 JUL 2004



(43) Date de la publication internationale  
24 juillet 2003 (24.07.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/060539 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :

G01R 33/44

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue du Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR03/00127

(22) Date de dépôt international :

16 janvier 2003 (16.01.2003)

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : COHEN ADDAD, Jean-Pierre [FR/FR]; 3, rue Docteur Bailly, F-38000 Grenoble (FR). FLEURY, Marc [FR/FR]; 1, les Geais, Domaine St François d'Assise, F-78170 La Celle-Saint-Cloud (FR).

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02/00466

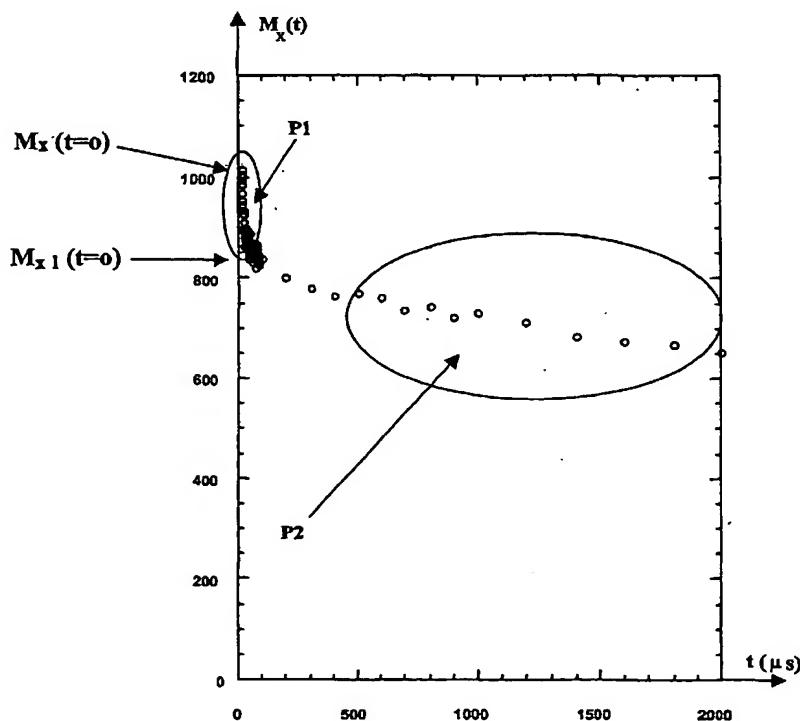
16 janvier 2002 (16.01.2002) FR

(74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE METHOD OF DETECTING AND MONITORING THE FLOCCULATION KINETICS OF HEAVY FRACTIONS OF A COMPLEX FLUID

(54) Titre : METHODE DE DETECTION ET DE SUIVI PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE LA CINETIQUE DE FLOCCULATION DES FRACTIONS LOURDES D'UN FLUIDE COMPLEXE



(57) Abstract: The invention relates to a nuclear magnetic resonance method of detecting and monitoring the flocculation kinetics of high molecular weight fractions of a complex fluid. The inventive method consists in applying the following to the fluid: a first static polarisation magnetic field and, subsequently, at least a second oscillating pulsed magnetic field which is intended to generate a nuclear magnetic resonance for the nuclei considered and the acquisition of relaxation signals from the nuclei in the fluid. Moreover, said method consists in: detecting, in the relaxation signals, a first part P1 which is representative of the relaxation of said flocculated fractions in the fluid and a second part P2 which is representative of the relaxation of the liquid fraction of the fluid; and determining the flocculation rate of said fractions by comparison with values  $M_{x(t=0)}$  and  $M_{x1(t=0)}$  which were extrapolated at the start of the acquisition times of said two parts. The invention is suitable, for example, for monitoring the flocculation kinetics of generally asphaltene polar fractions which are contained in the dissolved state and/or in the stable colloidal state in a liquid hydrocarbon fluid.

[Suite sur la page suivante]



(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),

brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrége :** - Méthode de détection et de suivi par résonance magnétique nucléaire de la cinétique de floculation des fractions de masse moléculaire élevée d'un fluide complexe. - La méthode comporte l'application au fluide d'un premier champ magnétique statique de polarisation puis d'au moins un deuxième champ magnétique impulsif oscillant destiné à générer une résonance magnétique nucléaire pour les noyaux considérés et l'acquisition des signaux de relaxation des noyaux nucléaires dans le fluide, avec détection dans les signaux de relaxation, d'une première partie P1 représentative de la relaxation des dites fractions floculées dans le fluide et d'une deuxième partie P2 représentative de la relaxation de la fraction liquide du fluide, et la détermination du taux de floculation des dites fractions par comparaison des valeurs  $M_x(t=0)$  et  $M_{x1}(t=0)$  extrapolées à l'origine des temps d'acquisition, de ces deux parties. - Application par exemple au suivi de la cinétique de floculation des fractions polaires généralement asphalténiques, qui sont contenues à l'état dissous et/ou à l'état colloïdal stable dans un fluide hydrocarboné liquide.

**METHODE DE DETECTION ET DE SUIVI PAR RESONANCE MAGNETIQUE  
5 NUCLEAIRE DE LA CINETIQUE DE FLOCCULATION DES FRACTIONS LOURDES  
D'UN FLUIDE COMPLEXE.**

L'invention a pour objet une méthode de détection et de suivi par résonance magnétique  
nucléaire de la cinétique de floculation des fractions de masse moléculaire élevée d'un  
10 fluide complexe.

La méthode selon l'invention a notamment pour application de suivre la cinétique de  
floculation des fractions polaires généralement asphalténiques, qui sont contenues à l'état  
dissous et/ou à l'état colloïdal stable dans un fluide hydrocarboné liquide.

Les processus de floculation et de dépôt posent des problèmes considérables dans  
15 l'industrie pétrolière. En particulier pour les huiles lourdes, les composants de masse  
molaire très élevées (asphaltènes, résines) sont souvent à l'origine de ces processus qui  
peuvent apparaître aussi bien en milieux poreux lors de la production que lors de leur  
transport. La floculation est la formation d'agrégats moléculaires de taille micronique  
entraînant une sédimentation ou un dépôt pouvant modifier considérablement l'écoulement  
20 du fluide, soit par réduction de la section d'écoulement, soit par augmentation de la  
viscosité. De plus, la charge intrinsèque de certains composants (par ex. asphaltènes)  
génèrent une forte tendance à s'attacher aux surfaces chargées.

Les paramètres thermodynamiques qui gouvernent les processus de floculation sont  
nombreux (composition, pression, température) et la complexité des structures  
25 moléculaires mises en jeu rendent la prédiction et la modélisation très incertaine. De  
même, certains processus de récupération (injection de CO<sub>2</sub>, acidification) peuvent  
modifier les équilibres de fluides et provoquer ces processus. Ainsi, il est nécessaire  
d'effectuer des mesures mais les techniques disponibles ne permettent pas d'observer les  
premiers stades de la floculation et posent des problèmes de mise en œuvre importants en  
30 pression et température ou in situ dans les puits pétroliers.

## Etat de la technique

De nombreux bruts pétroliers, notamment ceux dénommés bruts pétroliers asphalténiques, sont des fluides hydrocarbonés liquides qui renferment des quantités plus ou moins importantes de fractions lourdes à l'état dissous et/ou à l'état colloïdal stable dans les conditions de pression et de température auxquelles sont soumis lesdits fluides. Lorsque ces conditions de pression et/ou de température varient, notamment lorsque la pression diminue, les fractions lourdes contenues dans ces fluides ont tendance à flocculer et à se déposer dans la formation aux abords des puits, dans les puits et dans les installations de production et de transfert desdits fluides. Ainsi, quand on exploite un gisement d'hydrocarbures renfermant des fractions lourdes et généralement avant d'atteindre le point de bulle, la stabilité de ces fractions diminue. Lorsque le seuil de saturation est atteint les fractions lourdes flocculent et se déposent, ce qui peut provoquer le colmatage des milieux poreux ainsi que la formation de bouchons susceptibles d'occasionner des dommages sévères aux puits de production et aux installations de surface.

Pour les producteurs de pétrole, qui ont à extraire et à acheminer, par des puits de production et des réseaux de conduites, des fluides hydrocarbonés liquides consistant en bruts pétroliers renfermant des fractions lourdes, par exemple bruts pétroliers asphalténiques, issus de champs de production, il est donc important d'avoir une connaissance précise des seuils de pression en deçà desquels les fractions lourdes se déposent, de manière à mettre en œuvre la production et le transfert desdits fluides dans des conditions de pression et de température évitant les dépôts de fractions lourdes dans les installations ou à prévoir un traitement approprié.

On connaît diverses méthodes pour la détermination du seuil de dépôt des fractions lourdes, notamment asphaltènes, contenues dans des fluides hydrocarbonés liquides consistant en bruts pétroliers. Ces méthodes sont le plus souvent des méthodes optiques par transmission ou diffusion de la lumière, des méthodes conductimétriques ou encore des méthodes viscosimétriques.

Une méthode connue dit test de la tache, consiste à déposer un peu de mélange sur un papier filtre, et à observer la tache qui se forme. Les agrégats de floculation qui se forment dans un mélange diffusent moins vite que le liquide environnant. Ainsi, si la tache n'est pas uniforme, c'est l'indice qu'elle contient des particules floculantes.

Les méthodes précitées font appel à la détection de la variation d'une grandeur physique, par exemple coefficient d'absorption ou absorbance des rayons lumineux dans le domaine du visible ou dans l'infrarouge, conductivité électrique ou encore viscosité, qui résulte du changement de structure du fluide par suite de la floculation et du dépôt des fractions  
5 lourdes.

Un inconvénient majeur de telles méthodes est qu'elles ne sont pas très sélectives en ce sens qu'il n'est pas toujours aisé de relier la variation de la grandeur physique mesurée à la floculation et au dépôt des fractions lourdes et qu'elles ne sont pas toujours sensibles au dépôt d'une faible quantité de telles fractions. Certaines méthodes, comme la mesure de  
10 l'absorbance dans l'infrarouge, sont très sensibles, mais difficiles à mettre en œuvre dans les conditions de gisement.

En outre, comme ces méthodes sont souvent mises en œuvre en laboratoire, se pose également la question de la représentativité des échantillons, sur lesquels les mesures de la grandeur physique sont réalisées. En effet, pour qu'un échantillon soit représentatif du  
15 fluide échantillonné, il est nécessaire de maintenir cet échantillon dans les conditions de pression et de température prévalant pour le fluide échantillonné, par exemple fluide de gisement, tout au long des opérations d'échantillonnage, de transport et de stockage de l'échantillon qui précèdent la mesure.

Par le brevet FR 2.818.753 du demandeur, on connaît une méthode de détermination du  
20 seuil de dépôt des fractions lourdes, qui sont contenues à l'état dissous et/ou à l'état colloïdal stable dans un fluide hydrocarboné liquide. L'invention propose une méthode de détermination du seuil de dépôt des fractions lourdes, notamment asphaltènes, contenues à l'état dissous et/ou à l'état colloïdal stable dans un fluide hydrocarboné liquide, qui s'appuie sur la formation d'une chute de pression de plus en plus importante liée à  
25 l'écoulement, à débit croissant, d'un échantillon du fluide à travers un passage capillaire. L'échantillon de fluide étant à l'état dissous et/ou à l'état colloïdal stable, à l'entrée d'un passage capillaire on génère une chute de pression entre entrée et sortie au moins égale à la différence entre la pression de l'échantillon de fluide et la pression de bulle dudit échantillon. On détecte un infléchissement significatif de la variation en fonction du temps  
30 de  $\Delta P$  (différence entre la pression du fluide à l'entrée du capillaire et la pression à sa sortie) et d'une grandeur  $D$  représentative du débit de liquide s'écoulant par le passage capillaire, ce qui permet de caractériser le seuil de dépôt des fractions lourdes du fluide.

Par ailleurs, on sait que (RMN) peuvent être utilisés notamment pour mesurer certaines caractéristiques physiques de mélanges de fluides tels que les hydrocarbures, notamment la viscosité ou leur rapport gaz-liquide ou GOR. La viscosité du mélange et son coefficient GOR sont obtenus à partir de la mesure RMN d'un coefficient de diffusion D et de la mesure de temps de relaxation longitudinal T1, ou transversal T2. Une telle application est décrite par exemple dans les brevets WO 0142817 ou US 5696448 ou dans le document suivant :

- Prammer, M.G. et al, (2001) ; "the Dowhole NMR Fluid Analyser" ; SPWLA 42<sup>nd</sup> Annual Logging Symposium.

On note que ces mesures sont en général effectuées dans un intervalle de temps après l'excitation qui se révèle impropre à la détection et l'interprétation des phénomènes de floculation.

Il est connu également d'utiliser les appareils à RMN pour détecter et suivre un phénomène très différent qui est la cristallisation de particules dans des fluides.

#### 15 La méthode selon l'invention

Les inventeurs ont constaté que les méthodes de type RMN appliquées à la détection de particules solides pouvaient s'appliquer de façon surprenante aussi à des particules non solides de masse moléculaire élevée en rotation lente qui s'agrègent progressivement entre elles, et vérifié que l'on pouvait par ce type de méthode déterminer leur taux de floculation.

La méthode de détection et de suivi par résonance magnétique nucléaire de la cinétique de floculation d'agrégats non solides de masse moléculaire élevée d'un fluide complexe comporte l'application au fluide d'un premier champ magnétique statique de polarisation puis d'au moins un deuxième champ magnétique impulsionnel oscillant perpendiculaire au premier créé par des bobinages relié à un générateur d'excitation pour réaliser la résonance magnétique nucléaire des noyaux considérés et l'acquisition des signaux de relaxation des noyaux dans le fluide.

Elle comporte la détection sur les signaux de relaxation, d'une première partie représentative de la relaxation de ces d'agrégats dans le fluide et d'une deuxième partie représentative de la relaxation de la fraction liquide du fluide, et la détermination du taux

de floculation ( $T_f$ ) des agrégats par comparaison des valeurs extrapolées à l'origine respectivement des temps d'acquisition de la première partie et de la deuxième partie.

On peut déterminer le taux de floculation par la relation :

$$T_f = (M_x(t = 0) - M_{xl}(t = 0)) / M_x(t = 0) \text{ où}$$

- 5  $(M_x(t = 0)$  et  $M_{xl}(t = 0)$  sont les valeurs extrapolées à l'origine respectivement des temps d'acquisition de la première partie et de la deuxième partie.

On peut obtenir par exemple le seuil de floculation du fluide en modélisant les signaux de relaxation effectivement obtenus au moyen d'une combinaison de fonctions exponentielles dépendant d'un paramètre d'ajustement et l'on recherche le seuil correspondant à une valeur  
10 maximale du dit paramètre d'ajustement..

Suivant un mode de mise en œuvre, la méthode comporte l'application au fluide d'une séquence de deux impulsions à  $90^\circ$  dite d'échos pseudo solides dans laquelle on intercale une impulsion de focalisation de l'aimantation à  $180^\circ$ , entre deux applications successives des impulsions à  $90^\circ$ , avec des intervalles de temps  $\tau/2$  entre les différentes impulsions, et  
15 l'on mesure l'amplitude maximale des signaux de relaxation au voisinage du temps  $t=2\tau$  pour différents valeurs de  $\tau$  dans la séquence.

La méthode proposée possède de nombreux avantages. Elle offre la possibilité de suivi en continu, utile pour l'analyse de la floculation en fonction de la composition chimique et du solvant. L'ensemble du volume est analysé. Au contraire des méthodes optiques, même les  
20 échantillons non transparents peuvent être analysés. La caractérisation de la cinétique est aisée. Il est de même facile d'évaluer le taux des agrégats, ce qui peut conduire à l'estimation approximative de la masse moléculaire.

### Présentation sommaire des figures

Les caractéristiques et avantages de la méthode selon l'invention, apparaîtront plus  
25 clairement à la lecture de la description ci-après d'exemple(s) non limitatif(s) de réalisation, en se référant aux dessins annexés où :

- la figure 1 montre la décroissance de l'aimantation transversale mesurée sur un mélange floculé ;

- la figure 2 montre les courbes de décroissance de l'aimantation transversale mesurée pour un mélange non floculé initialement, puis floculé ;
- la figure 3 montre schématiquement un dispositif d'analyse de type RMN ;
- la figure 4 montre le signal de relaxation d'une solution asphaltène/toluène/heptane; et
- 5 - la figure 5 montre l'évolution du coefficient A d'une fonction modélisant le signal de relaxation de la figure 4, qui permet de repérer la valeur du seuil de floculation.

### Description détaillée

La technique d'analyse RMN consiste essentiellement on le rappelle, à appliquer à un objet à tester un premier champ magnétique statique  $B_0$  de polarisation destiné à aligner les  
10 noyaux des protons d'hydrogène initialement orientés au hasard, suivant la direction du champ puis à un deuxième champ magnétique impulsionnel oscillant à la fréquence de Larmor perpendiculaire au premier créé par des bobinages excités par un signal de commande pour réaliser une expérience de résonance magnétique nucléaire. Quand ce  
15 champ impulsionnel cesse, le retour des noyaux vers leur état initial ou relaxation, engendre des signaux électromagnétiques (échos) qui sont détectés et analysés. A partir des caractéristiques d'amplitude de ces signaux, on détermine la présence de telle ou telle substance et certains de ses paramètres physiques.

Dans le cas où l'analyse porte sur un mélange fluide, on fait passer classiquement (Fig.3) le conduit 1 où il circule (ou éventuellement le récipient qui le contient) d'abord dans  
20 l'entrefer d'un aimant permanent 2 où règne un champ  $B_0(z)$  statique polarisé suivant une direction  $z$ , puis dans un bobinage 3 relié d'une part à un générateur 4 délivrant sur commande une impulsion de courant à une fréquence dans la gamme des radiofréquences créant un champ transversal impulsionnel oscillant  $B_1(t)$  suivant une direction  $x$  perpendiculaire à la direction  $z$ , et d'autre part à un circuit 5 de détection des signaux de  
25 relaxation.

Dans le cadre de la méthode selon l'invention, l'analyse de la relaxation de l'aimantation transversale  $M_x(t)$  des protons d'un liquide considéré, observée à des temps courts, est appliquée à la fois à la détection de la floculation, à la détermination du taux de grosses structures formées en suspension dans un liquide et à la caractérisation de la cinétique  
30 gouvernant ce processus de formation.



On peut procéder classiquement en utilisant une séquence dite de Hahn ou bien encore suivant une séquence dite d'écho pseudosolide. Après polarisation par le champ magnétique statique  $B_0(z)$  de l'ordre de 0,5 T par exemple, on applique au moyen des bobinages 3, un champ impulsionnel  $B_1(t)$  qui a par exemple un front de descente et un temps de désaturation du récepteur inférieur à quelques microsecondes. Une suite d'au moins deux impulsions dite  $90^\circ$  séparées d'un intervalle de temps  $\tau$  sera appliquée, avec une impulsion à  $180^\circ$  intercalée destinée à focaliser l'aimantation et ainsi à s'affranchir des hétérogénéités diamagnétiques du matériau. Les instants d'application des impulsions sont séparés par des intervalles de temps de durée  $\tau/2$ . La séquence peut se schématiser dans le temps comme suit :

$$(90^\circ)x - \tau/2 - (180^\circ)y - \tau/2 - (90^\circ)x - \text{acquisition de l'écho}$$

On détermine en analysant les échos au moyen d'un dispositif 6, leur amplitude maximale  $M_x(t)$  au voisinage du temps  $t=2\tau$  pour différents valeurs de  $\tau$  dans la séquence ci-dessus.

Pour un liquide où certaines fractions ont floculé, le signal de relaxation présente deux parties bien distinctes correspondant à l'apparition des grosses structures dans le liquide : une première partie décroissant très rapidement sur une vingtaine de microsecondes et dont l'importance croît régulièrement avec la formation des structures floculées, et une deuxième partie qui décroît très lentement sur plusieurs centaines de millisecondes et correspond à la partie liquide du fluide (Fig. 2). Les structures floculées produisent une décroissance rapide de l'aimantation car elles peuvent être considérées comme figées (quasi-solides). Elles se distinguent ainsi nettement des propriétés magnétiques du liquide environnant. Par ailleurs, les structures floculées sont également soumises au mouvement brownien généré par l'agitation thermique du liquide mais ce mouvement aléatoire est trop long pour induire un processus de relaxation magnétique. Cette approche s'applique dès que la taille moyenne des structures dépasse quelques nanomètres.

Le taux d'agrégats floculés  $T_f$  peut être obtenu en extrapolant le signal de la partie liquide  $M_{xl}$  au temps  $t=0$ .

On peut utiliser une méthode graphique lorsque, comme dans l'exemple de la Fig.1, la distribution des points relatifs à la partie liquide du fluide analysé est sensiblement linéaire.

On peut également rechercher par exemple un polynôme de degré suffisant ou si nécessaire une somme de fonctions exponentielles modélisant la distribution des points de la partie liquide, et en déduire la valeur extrapolée au temps  $t=0$ .

- 5 A partir de cette valeur  $M_{xl}(t=0)$  et de la valeur correspondante de la première partie de la distribution proche de l'origine des temps, extrapolée de même au temps  $t = 0$  soit  $M_x(t = 0)$ , on obtient le taux  $T_f$ . Par exemple, on pourra définir  $T_f$  par la relation :

$$T_f = [M_x(t = 0) - M_{xl}(t = 0)] / M_x(t = 0) \quad (1)$$

où  $M_{xl} = M_x(t > t_c)$ ,  $t_c$  étant le temps séparant les deux régions de décroissance de  $M_x(t)$ . On suppose implicitement que la masse totale analysée ne change pas.

- 10 La détection de la première partie de la distribution de relaxation (Fig.1) suppose que l'on acquière les signaux de relaxation pratiquement dès l'origine des temps c'est-à-dire l'intérieur d'un intervalle largement inférieur à 1 ms; ce qui n'est pas le cas avec les méthodes classiques utilisant des appareils d'analyse RMN.

- 15 L'observation de la cinétique de floculation en fonction du temps est illustrée à la figure 2 pour un liquide visqueux (100 centipoises). A  $t = 5$  jours, il n'y a pas de floculation car le signal ne présente pas de décroissance rapide. A  $t = 29$  jours, certaines structures floculées apparaissent et deviennent plus nombreuses à  $t = 36$  jours. Le temps d'acquisition d'une courbe  $M_x(t)$  étant de quelques minutes, des cinétiques plus rapides peuvent aisément être observées.

- 20 L'exemple d'application de la méthode ci-après qui porte sur des solutions alphaltène/toluène/heptane, montre clairement un mode de détection du seuil de floculation.

- Il est connu que lorsque la proportion d'heptane augmente, ce type de solution flocule. La figure 4 montre un exemple des signaux d'aimantation transversale ( $M_x(t)$ ) obtenus sur ces solutions. Les parties P1 et P2 précédemment décrites y sont reliées par une partie intermédiaire P3. En général, les signaux sont correctement décrits par une fonction qui est une somme d'exponentielles. Dans la fonction suivante :
- 25

$$M_x(t) = \exp[-(t/\tau)^\alpha] + A \exp(-t/T_{2s}) \quad (2)$$

le second terme  $A \exp(-t/T_{2s})$  est caractéristique du temps de relaxation du mélange heptane/toluène. L'équation 2 est utile pour séparer la partie à haut poids moléculaire caractérisée par des temps de relaxation très courts (ordre de grandeur  $\tau$ ), de celle du mélange heptane/toluène (ordre de grandeur  $T_{2s}$ ). Le premier terme décrit la partie P1 ainsi que la partie intermédiaire P3. Pour le mélange considéré, les édifices à haut poids moléculaire sont visibles avant la floculation.

En déterminant les coefficients de la relation 2 de façon que la courbe modélisée coïncide avec la courbe de la figure 4, on obtient la valeur de A.

On calcule alors le taux d'agrégation de ce mélange de la relation suivante :

$$T_f = (1-A)/A \quad (3)$$

Cette façon de calculer  $T_f$  est équivalente à celle que l'on obtient en appliquant la relation 1. Le suivi de l'évolution du coefficient A, ou de manière équivalent de  $T_f$ , montre que le seuil de floculation correspond au maximum de ce coefficient, en accord avec les techniques standards.

Sur la figure 5, on voit l'évolution du coefficient A en fonction de la proportion T/H en toluène/heptane, lorsque la concentration en asphaltène vaut respectivement 10.7, 8.8 et 7.6 %. On voit que le seuil de floculation qui se situe à la proportion massique heptane/toluène 35/65 %, par la flèche, correspond au maximum du coefficient A.

L'appareil de mesure RMN utilisé pour la mise en œuvre de la méthode, peut être miniaturisé dans le but d'être installé dans un puits pétrolier en conjonction avec un échantillonneur de fluides d'un type connu dans toute autre installation de surface pour suivre les phénomènes de floculation. Quelles que soient les conditions d'analyse, 50 mg de substance environ suffisent dans la pratique.

## REVENDICATIONS

1) Méthode de détection et de suivi par résonance magnétique nucléaire de la cinétique de floculation d'agréats non solides de masse moléculaire élevée d'un fluide complexe comportant l'application au fluide d'un premier champ magnétique statique de polarisation  $B_0(z)$  puis d'au moins un deuxième champ magnétique impulsionnel oscillant  $B_1(t)$  perpendiculaire au premier créé par des bobinages (3) relié à un générateur d'excitation (4) pour réaliser la résonance magnétique nucléaire des noyaux considérés et l'acquisition des signaux de relaxation des noyaux dans le fluide, caractérisée en ce qu'elle comporte la détection sur les signaux de relaxation, d'une première partie représentative de la relaxation des dits d'agréats dans le fluide et d'une deuxième partie représentative de la relaxation de la fraction liquide du fluide, et la détermination du taux de floculation ( $T_f$ ) des dites fractions par comparaison des valeurs ( $M_x(t = 0)$  et  $M_{xl}(t = 0)$ ) extrapolées à l'origine respectivement des temps d'acquisition de la dite première partie et de dite deuxième partie.

2) Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que en ce que l'on détermine le taux de floculation par la relation :

$$T_f = (M_x(t = 0) - M_{xl}(t = 0)) / M_x(t = 0)$$

3) Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on obtient le seuil de floculation du fluide en modélisant les signaux de relaxation effectivement obtenus au moyen d'une combinaison de fonctions exponentielles dépendant d'un paramètre d'ajustement ( $A$ ) et l'on recherche le seuil correspondant à une valeur maximale du dit paramètre d'ajustement.

4) Méthode selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comporte l'application au fluide d'une séquence de deux impulsions à  $90^\circ$  dite d'échos pseudo solides dans laquelle on intercale une impulsion de focalisation de l'aimantation à  $180^\circ$ , entre deux applications successives des impulsions à  $90^\circ$ , avec des intervalles de temps  $\tau/2$  entre les différentes impulsions, et l'on mesure l'amplitude maximale des signaux de relaxation au voisinage du temps  $t=2\tau$  pour différents valeurs de  $\tau$  dans la séquence.

FIG.1

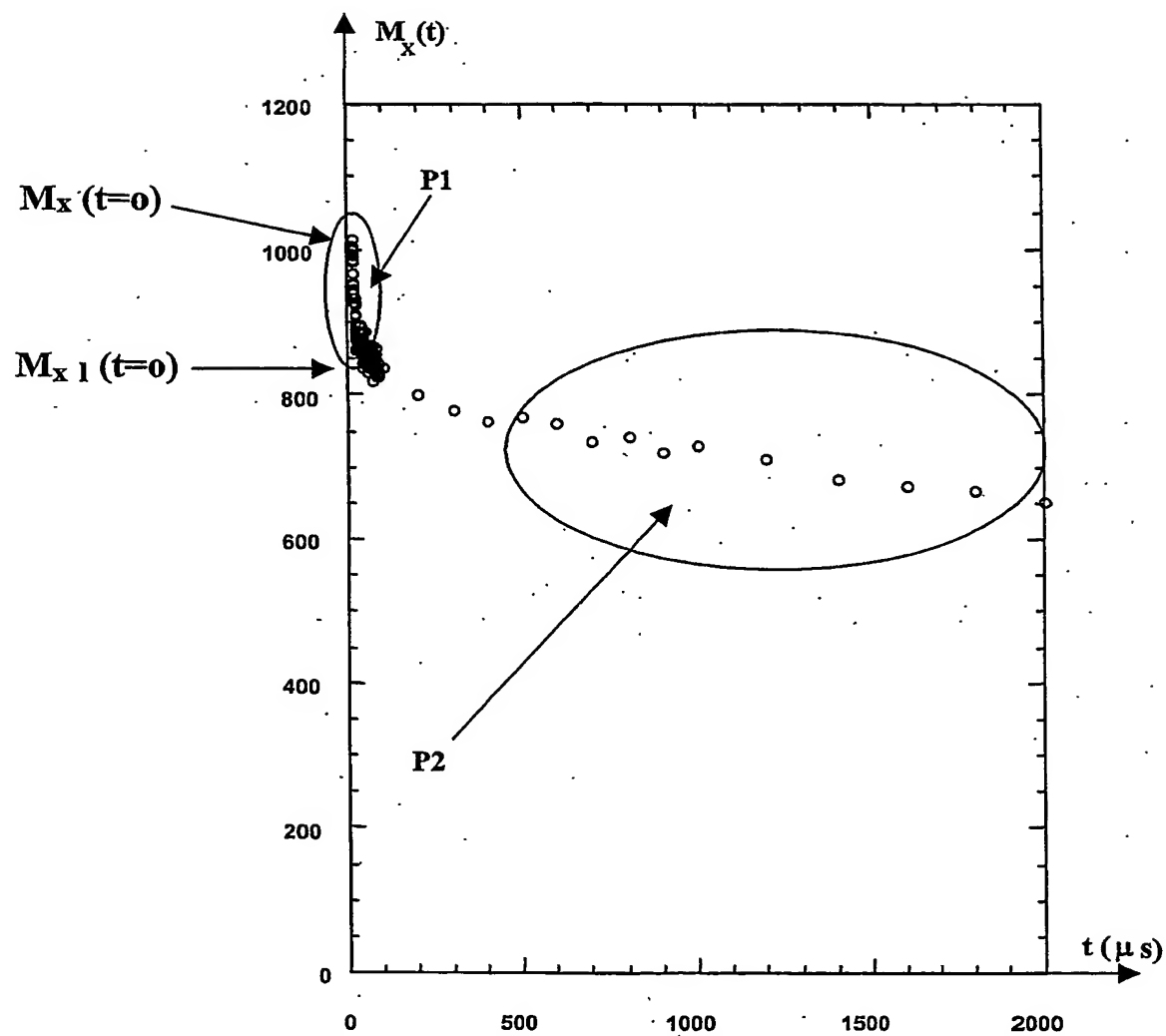


FIG.2

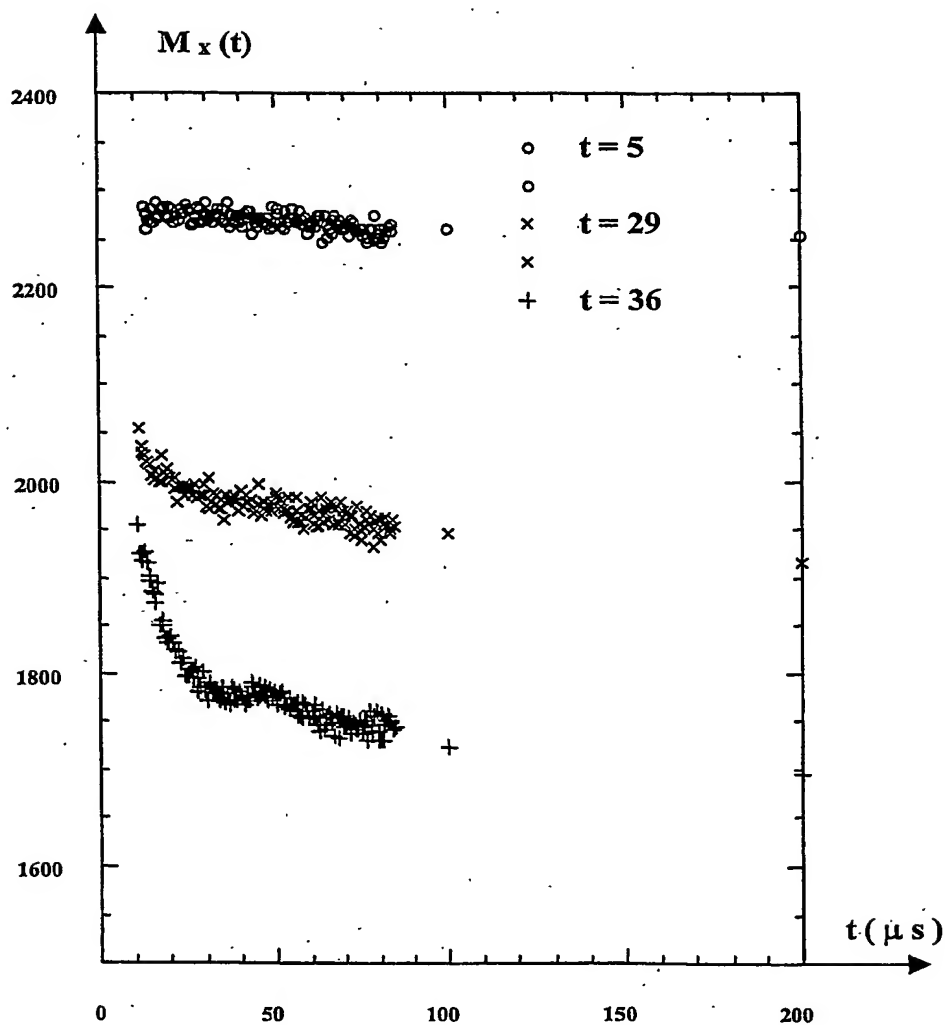
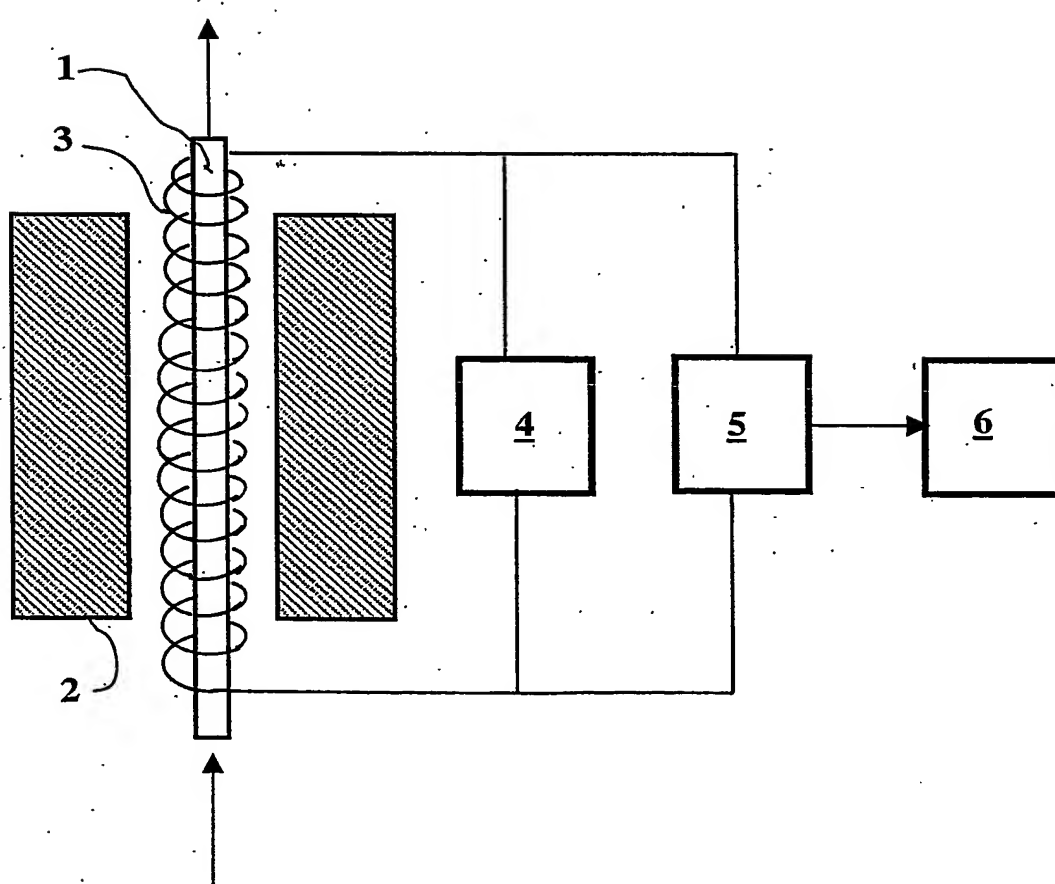
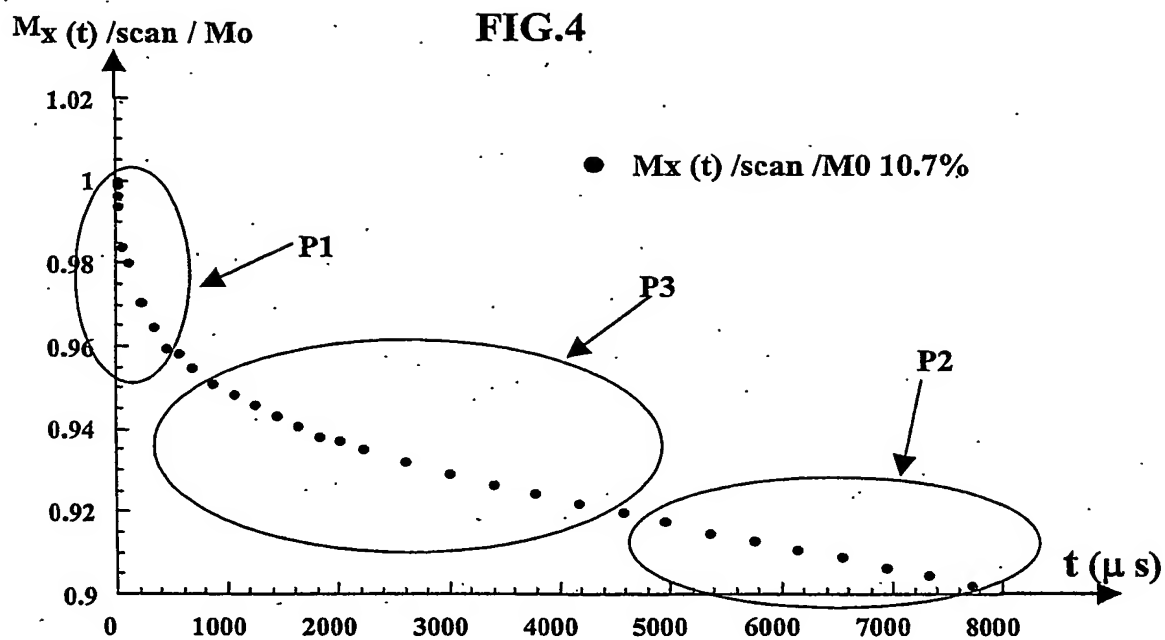
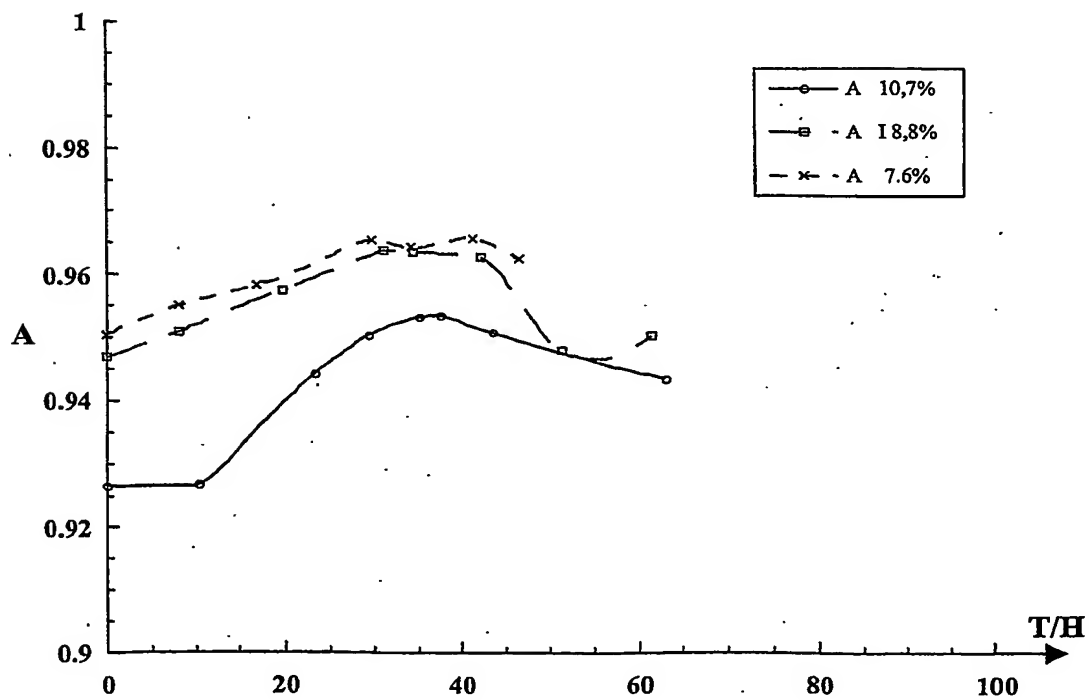


FIG.3



**FIG.5**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00127

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 G01R33/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01R

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, TULSA, PAJ, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	A.N.KHRYASHCHEV ET AL.: "Determination of Layered-Packed Associates of Petroleum Asphaltenes by Means of Fourier 1H NMR Spectroscopy" PETROL.CHEM., vol. 31, no. 4, 1991, pages 455-460, XP009010554 le document en entier ---	1,2
P,X	J.-A.ÖSTLUND ET AL.: "Flocculation Behaviour of Asphaltenes in Solvent/Nonsolvent Systems" JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, vol. 253, 2002, pages 150-158, XP002240690 voir chapitres 'Introduction', '1H-Relaxation Measurements', '1H Relaxation', 'PFG-SE NMR Measurements' et 'Conclusions' --- -/--	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 May 2003

Date of mailing of the international search report

27/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lersch, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00127

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 605 948 A (OXFORD ANALYTICAL INSTR LTD) 13 July 1994 (1994-07-13) page 2, line 13 -page 4, line 48; figure 2 ---	1,2,4
A	EP 0 313 435 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 26 April 1989 (1989-04-26) page 2, line 15 -page 2, line 17 page 4, line 61 -page 5, line 20 ---	1,2,4
A	NORINAGA K ET AL: "Measurement of self-diffusion coefficient of asphaltene in pyridine by pulsed field gradient spin-echo H NMR" ENERGY FUELS;ENERGY AND FUELS SEPTEMBER/OCTOBER 2001, vol. 15, no. 5, September 2001 (2001-09), pages 1317-1318, XP002240691 le document en entier ---	1,2
A	MENEZES S M C ET AL: "DETERMINATION OF PARAMETERS TO COMPARE TENDENCIES OF WAX PRECIPITATION IN DIFFERNT BRAZILIAN OILS" RIOOIL AND GAS EXPO AND CONFERENCE, XX, XX, 19 October 2000 (2000-10-19), pages 1-8, XP001105699 le document en entier ---	1,2
A	RUFFIER-MERAY V ET AL: "USE OF PULSED NMR SPECTROSCOPY TO MEASURE THE AMOUNT OF SOLID IN WAXY CRUDES" REVUE DE L'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, EDITIONS TECHNIP. PARIS, FR, vol. 53, no. 4, July 1998 (1998-07), pages 531-535, XP000831369 ISSN: 1294-4475 le document en entier ---	1,2
A	WO 01 35067 A (INST FRANCAIS DU PETROL ;ZHOU HONGGANG (FR); BROSETA DANIEL (FR);) 17 May 2001 (2001-05-17) page 1, line 9 -page 3, line 28 -----	1-3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/00127

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0605948	A	13-07-1994	DE 69323054 D1 25-02-1999
			DE 69323054 T2 30-09-1999
			EP 0605948 A1 13-07-1994
			US 5539309 A 23-07-1996
EP 0313435	A	26-04-1989	FR 2621694 A1 14-04-1989
			DE 3863162 D1 11-07-1991
			EP 0313435 A1 26-04-1989
WO 0135067	A	17-05-2001	FR 2800875 A1 11-05-2001
			CA 2359978 A1 17-05-2001
			WO 0135067 A2 17-05-2001
			GB 2367139 A ,B 27-03-2002
			NO 20013370 A 06-09-2001

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deme Internationale No

PCT/FR 03/00127

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 G01R33/44

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 G01R

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, COMPENDEX, TULSA, PAJ, INSPEC

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	A.N.KHRYASHCHEV ET AL.: "Determination of Layered-Packed Associates of Petroleum Asphaltenes by Means of Fourier 1H NMR Spectroscopy" PETROL.CHEM., vol. 31, no. 4, 1991, pages 455-460, XP009010554 le document en entier	1,2
P,X	J.-A.ÖSTLUND ET AL.: "Flocculation Behaviour of Asphaltenes in Solvent/Nonsolvent Systems" JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, vol. 253, 2002, pages 150-158, XP002240690 voir chapitres 'Introduction', '1H-Relaxation Measurements', '1H Relaxation', 'PFG-SE NMR Measurements' et 'Conclusions'	1-3

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 mai 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/05/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lersch, W

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demq Internationale No  
PCT/FR 03/00127

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PRESENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 605 948 A (OXFORD ANALYTICAL INSTR LTD) 13 juillet 1994 (1994-07-13) page 2, ligne 13 -page 4, ligne 48; figure 2 ---	1,2,4
A	EP 0 313 435 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 26 avril 1989 (1989-04-26) page 2, ligne 15 -page 2, ligne 17 page 4, ligne 61 -page 5, ligne 20 ---	1,2,4
A	NORINAGA K ET AL: "Measurement of self-diffusion coefficient of asphaltene in pyridine by pulsed field gradient spin-echo H NMR" ENERGY FUELS;ENERGY AND FUELS SEPTEMBER/OCTOBER 2001, vol. 15, no. 5, septembre 2001 (2001-09), pages 1317-1318, XP002240691 le document en entier ---	1,2
A	MENEZES S M C ET AL: "DETERMINATION OF PARAMETERS TO COMPARE TENDENCIES OF WAX PRECIPITATION IN DIFFERNT BRAZILIAN OILS" RIOOIL AND GAS EXPO AND CONFERENCE, XX, XX, 19 octobre 2000 (2000-10-19), pages 1-8, XP001105699 le document en entier ---	1,2
A	RUFFIER-MERAY V ET AL: "USE OF PULSED NMR SPECTROSCOPY TO MEASURE THE AMOUNT OF SOLID IN WAXY CRUDES" REVUE DE L'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, EDITIONS TECHNIP. PARIS, FR, vol. 53, no. 4, juillet 1998 (1998-07), pages 531-535, XP000831369 ISSN: 1294-4475 le document en entier ---	1,2
A	WO 01 35067 A (INST FRANCAIS DU PETROL ;ZHOU HONGGANG (FR); BROSETA DANIEL (FR);) 17 mai 2001 (2001-05-17) page 1, ligne 9 -page 3, ligne 28 -----	1-3

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/00127

Document brevet cité au rapport de recherche	Classe de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0605948	A	13-07-1994	DE 69323054 D1 25-02-1999
			DE 69323054 T2 30-09-1999
			EP 0605948 A1 13-07-1994
			US 5539309 A 23-07-1996
EP 0313435	A	26-04-1989	FR 2621694 A1 14-04-1989
			DE 3863162 D1 11-07-1991
			EP 0313435 A1 26-04-1989
WO 0135067	A	17-05-2001	FR 2800875 A1 11-05-2001
			CA 2359978 A1 17-05-2001
			WO 0135067 A2 17-05-2001
			GB 2367139 A , B 27-03-2002
			NO 20013370 A 06-09-2001